SÉRIE VIII. — TOME III. Nº 10. OCTOBRE 1942.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

L'ÉVOLUTION DE LA CRYOSCOPIE

Par Y. DOUCET.

Sommaire. — La technique de la cryoscopie s'est considérablement modifiée depuis Raoult. Il ne s'agit plus de la mesure approximative de la masse moléculaire des seuls composés organiques. C'est aujourd'hui une véritable méthode de précision, surtout en ce qui concerne les électrolytes.

Les prédécesseurs de Raoult : Blagden (1788), Despretz (1837), Rudorff (1861), de Coppet (1871), n'étudient que les sels minéraux. Raoult, sortant des sentiers battus, fait l'étude des composés organiques et énonce la loi générale en 1886. Il oriente aussitôt ses recherches vers une cryoscopie de précision en montrant d'abord qu'il s'agit d'une loi « limite ». A partir de 1892, sa méthode fait école en Allemagne avec Beckmann, Wildermann, Abegg et en Amérique avec Loomis et Jones.

Mais déjà en 1895, Ponsot montre qu'il faut changer de technique : la température de congélation cherchée est celle de l'équilibre thermodynamique de la solution en présence d'une quantité sensiblement égale de cristaux du solvant pur. Il faut, après la prise de température, mesurer la concentration sur un prélèvement.

En 1902, Hausrath utilise un couple à nombreux éléments et mesure directement la différence de température, avec une précision qui n'est plus limitée que par la réalisation de l'équilibre. Il fut suivi par Osaka, Jahn, Flugel.

La synthèse de ces perfectionnements successifs fut faite en 1915 par Adams. Son dispositif expérimental fut repris et perfectionné par de nombreux auteurs : Randall et ses collaborateurs, Hovorka, Rodebush, Lengyel, Wesoe, Karagunis. Ils ont montré l'influence du mode d'agitation et de l'air dissous.

Par des techniques différentes, Robertson-La-Mer et J. Lange arrivent à des résultats semblables : mesures des abaissements de température à 10 micro-degrés près et des concentrations à la précision de 0,02 pour 100.

Parallèlement à cette évolution, il s'est développé celle del a cryoscopie dans un milieu salin. Après Lowenhertz, Livingston et ses collaborateurs, M. Darmois a utilisé l'abaissement du point de transition du sel de Glauber et de la température de fusion d'hydrates salins. Il a établi, expérimentalement et théoriquement, les lois auxquelles obéissent les abaissements de température.

Muller a montré que ces lois s'appliquaient aussi aux mélanges eutectiques pris comme solvants.

I. — Les précurseurs

(De 1788 à 1878).

1. **Blagden (1748-1820)**. — En 1788, Sir Charles Blagden, médecin de l'Armée, secrétaire de la « Royal Society », poursuit ses études sur la solidification du mercure. Pour expliquer certaines de ses expériences, et aussi parce que c'est « un curieux sujet de recherches », il porte son attention sur le refroidissement de l'eau au-dessous de son point de congélation [1]. Il trouve d'abord que ce phénomène, connu pour les eaux souillées, existe aussi pour l'eau pure. Un fait semblable existe pour les solutions aqueuses. Mais alors, dit-il, « on sait que les différentes substances se mélangeant à l'eau, ont le pouvoir d'abaisser son point de congélation d'un plus ou moins grand nombre de degrés ».

Il est donc amené à se demander dans quelles conditions l'addition de substances solubles abaisse le point de congélation de l'eau, pris à l'état d'agitation [1 *bis*]. Il mélange l'eau et le sel dans un rapport connu, par exemple 8 parties d'eau pour 1 partie de sel, et plonge le récipient dans un mélange réfrigérant de sel et de neige. Il discute des différentes façons de provoquer, alors, la congélation, et trouve que la meilleure méthode est celle de l'apport d'un cristal de glace. Il étudie ainsi 8 sels minéraux, des mélanges de sels, des acides, des bases et l'alcool éthylique.

Voici, à titre d'exemple, ses résultats pour le nitrate de potassium :

Les températures sont exprimées en degrés Fahrenheit, seule échelle existant alors.

Proportion de sel par litre.	Point de congélation	
	expérimental.	calculé.
32	30,1/2	30,50
24	30	30
16	28,3/4	29
10	27	27,25
8	26	26
7	26,1/2	Dépôt de sel
6,8	27	»

Supposant exacte une mesure particulière, ci-dessus la cinquième, il calcule ce que seraient les autres dans l'hypothèse d'une loi de proportionnalité.

On ne peut qu'admirer la valeur de ses résultats, si l'on se place à l'époque où il travaillait, qui est celle de l'enfance des méthodes expérimentales, et si l'on remarque que ces mesures sont peut-être les premières qui aient été faites avec le thermomètre, d'une façon scientifique.

C'est à juste titre que la loi de proportionnalité de l'abaissement de température à la concentration porte le nom de Blagden.

Cependant, la notion de température de congélation « à l'état d'agitation » demandait à être précisée.

2. **Despretz (1791-1863).** — Il fallut, pour cela, attendre près de 50 ans. En 1837, César Despretz, professeur à la Sorbonne, reprend les travaux de Blagden et écrit [2] : « Si l'on ajoute un cristal dans le liquide, il se congèle à une température bien déterminée, toujours la même, et qui est identique à celle de fusion. » Dans ces conditions, « si l'on prend la température telle que nous l'avons définie, alors on trouve que les abaissements réels sont à peu près proportionnels aux quantités de substances dissoutes ».

Comme Blagden, Despretz n'étudie que des solutions salines : carbonates et chlorures. De même, Louis Dufour (1832-1892) dont les quelques travaux n'ont pas fait avancer la question [3].

3. **Rudorff (1832-1902).** — Vingt-cinq ans plus tard, le Dr Friedrich Rudorff, qui semble ignorer les travaux de Blagden, découvre à nouveau la loi. Il établit [4] entre l'abaissement c et le poids M de substance dissoute dans 100 g d'eau la relation $c = h.\ M$, h étant une constante qui vaut, par exemple, 0,6 pour NaCl si M est inférieure à 14 pour 100. (Le nombre théorique, connu aujourd'hui, serait 0,637.)

Sa méthode expérimentale, qui sera reprise par Raoult, consiste à mettre dans 100 à 300 g d'eau un poids connu du corps à étudier, à refroidir cette solution à une température inférieure de 1 ou quelques degrés à la température de congélation attendue, puis de faire cesser la surfusion par une parcelle de glace.

4. **De Coppet (1841-1911).** — Reprenant cette méthode et l'étude des sels minéraux, Louis-Casimir De Coppet confirme les résultats de son prédécesseur [5]. Mais il a l'idée de multiplier le rapport de l'abaissement au poids du sel dissous, par la masse moléculaire du sel. Il obtient ainsi l'abaissement de température théorique correspondant au cas fictif où une molécule-gramme du sel serait dissoute dans 100 g d'eau. C'est ce qu'il appelle « l'abaissement atomique ». Or, il remarque que cet abaissement est à peu près constant pour un même type de sel. Il donne, par exemple, 34°,5 pour les halogénures alcalins.

II. — **La période de Raoult**

(De 1878 à 1899).

1. **Raoult (1830-1901).** — La grande figure de la cryoscopie est celle de son fondateur François-Marie Raoult qui, comme professeur, puis doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble, consacra à son œuvre les vingt dernières années de sa vie.

Il connaissait les recherches de Rüdorff et de De Coppet, et aussi celles de Wülner qui avait montré que l'abaissement de la tension de vapeur d'une solution est proportionnel à la concentration. Il se propose, en 1878, d'étudier la corrélation entre les mesures de De Coppet et celles de Wülner [6]. Il reprendra cette question plus tard [25], [26]. Mais, déjà, les trois conclusions de son travail de 1878 en donnent une idée. Retenons ici la troisième : « La diminution de tension de vapeur, et l'abaissement de température sont d'autant plus grands que le poids moléculaire du sel est plus petit. »

Il a, alors, l'idée qui fut géniale, de chercher si la loi de Blagden s'applique aux *substances organiques*. Il étudie les mélanges d'eau et d'alcool et les boissons fermentées [7]. L'appareil est très simple [8]. Il se compose d'un tube-laboratoire, d'un thermomètre au 1/100e et d'un viseur, d'un agitateur en platine mû verticalement, d'un mélange réfrigérant refroidissant un gros tube plein d'alcool, dans lequel peut être plongé ou retiré le tube-laboratoire fixé à un support à crémaillère. Voici comment il procède à cette époque [10] : « On abaisse lentement la température de la solution de quelques dixièmes de degré au-dessous du point de congélation, puis on introduit, à l'aide d'un fil de platine crochu, une parcelle de la même solution préalablement congelée. Aussitôt, la sursaturation cesse et la glace apparaît sous la forme de paillettes qui se multiplient et flottent dans le liquide. En même temps, le thermomètre remonte rapidement au point de congélation normal et, si la solution est étendue, s'y maintient absolument fixe pendant plusieurs minutes, après quoi la température s'abaisse de nouveau. Il y a donc un minimum d'abaissement, et c'est ce minimum que je prends comme point de congélation. »

Il étudie ainsi 30 corps organiques et donne comme moyenne d'abaissement moléculaire 18,5. Ses résultats, très encourageants, firent l'objet d'un Mémoire à l'Académie des Sciences, présenté par Berthelot, Cahours et Debray [9].

Voici ses conclusions :

1° La loi que Blagden a établie pour des sels minéraux s'applique aussi aux solutions aqueuses de matières organiques, pourvu qu'elles soient suffisamment étendues pour se congeler au-dessus de — 2°.

2° Si l'on multiplie l'abaissement rapporté à 1 g de substance dissoute dans 100 g d'eau par le poids moléculaire de cette substance, on trouve des nombres fort peu différents les uns des autres.

En 1884, il étend ces résultats à d'autres solvants [11] : acide acétique, acide formique, benzine, nitrobenzine, bibromure d'éthylène.

Éclairé par ces recherches, il entreprend l'étude des solutions aqueuses salines. La question présente « une complication particulière que nous n'avons pas rencontrée avec les autres dissolvants ». Raoult donne cinq constantes différentes, en remarquant cependant que les nombres 37 et 18,5 sont les plus fréquents. Pour éliminer cette difficulté, il soumet à l'expérience, des solutions aqueuses d'acides [12], et les classe en deux groupes, de constantes 20 et 40; puis des solutions basiques [13] qui donnent, sensiblement, les mêmes constantes.

Cependant, Debray fait des réserves sur l'existence de ces multiples coefficients et cela conduit Raoult à entreprendre de nouvelles séries d'expériences sur des corps plus nombreux et plus variés [15]. C'est à ce moment qu'il apporte à sa méthode un perfectionnement très important. Il a remarqué, en effet, que la loi de Blagden se vérifie d'autant mieux que la solution est plus étendue. Aussi, lorsque les quotients $\frac{c_1}{p_1}$, $\frac{c_2}{p_2}$, $\frac{c_3}{p_3}$ de l'abaissement de température par le poids du corps dissous, relatifs à trois mesures sont distincts, il recommande de construire la courbe $\frac{c}{p} = f(c)$ et de l'extrapoler à l'origine [18], [19]. Il montre aussi tout l'intérêt qu'il y a à construire la courbe $M\frac{c}{p} = f(c)$. *C'est l'abaissement moléculaire* $\left(M\frac{c}{p}\right)$ pour $c = 0$ *qui est constant pour un solvant donné.*

Enfin, en 1886, Raoult publie son Mémoire fondamental [17] : *Méthode universelle pour la détermination des masses moléculaires.* Il formule ainsi la loi à laquelle il donna le nomde « Cryoscopie » de κρυος glace, et σκοπεω j'observe [16] : « Dans un même dissolvant, les abaissements moléculaires sont les mêmes pour toutes les substances organiques et, en général, pour toutes les substances qui n'y subissent ni condensation ni dissociation. »

A cette époque, les travaux de Raoult furent mal connus en France On n'attribuait pas à ses résultats expérimentaux l'importance qu'ils méritaient, peut-être parce que, suivant l'expression de M. Lespieau (*Déterm. des poids mol.*, Gauthier-Villars, 1938) : « Certains esprits n'accordent leur confiance aux faits, quelque bien établis qu'ils soient, qu'après qu'ils ont donné prétexte à quelques exercices de calcul différentiel ou intégral. »

Cependant, l'œuvre de Raoult fut remarquée par le savant hollandais J. H. Van't Hoff.

2. **Van't Hoff (1852-1911).** — Raoult avait déjà vu [10] que « l'acte de la dissolution sépare les molécules comme elles le sont par la vaporisation ». Mais c'est Van't Hoff qui montra qu'une solution étendue était assimilable à un gaz parfait.

Le 14 octobre 1885, il présente à l'Académie de Stockholm une note [14] dans laquelle il montre qu'on peut utiliser la loi d'Avogadro pour les solutions diluées si l'on assimile la pression osmotique à la pression d'un gaz. Il calcule [22] l'abaissement moléculaire du point de congélation des solutions d'une substance dont la température et la chaleur de fusion sont T et W et trouve

$$t = 0{,}01976\,\frac{T^2}{W}\ (^1).$$

Il compare alors les conclusions de son calcul aux résultats expérimentaux de Raoult, pour différents solvants :

Solvants.	Valeurs théoriques.	Valeurs expérimentales de Raoult.
Eau	18,7	18,5
Acide acétique	38,3	38,6
» formique	28,1	27,7
Benzène	52,5	50
Nitrobenzène	68,6	70,7

Il conclut : « Il est clair par là que la pression osmotique de la grande majorité dces orps est égale à la pression que ces corps exerceraient à l'état gazeux dans les mêmes conditions de température et de concentration. »

C'est ainsi que l'hypothèse hardie de Van't Hoff trouva une de ses vérifications dans les mesures de Raoult. Inversement, le calcul théorique de la constante de cryoscopie aida puissamment à la divulgation de la loi expérimentale.

3. **Arrhénius (1859-1927).** — Des recherches en vue d'une thèse de doctorat sur la conductibilité des électrolytes, conduisent un jeune chercheur suédois, Svante Arrhénius, à penser que les sels se dissocient en deux sortes d'éléments qu'il identifia,

(1) Le nombre 0,01988 est plus exact. Il donne pour l'eau, avec $T = 273{,}1$ et $W = 79{,}8$, $t = 1{,}8580$. Les autres valeurs théoriques du tableau de Van't Hoff seraient aussi à réviser.

plus tard, avec les « ions » de Clausius, mais qu'il appelle alors molécules « actives » et « inactives ». Puis, l'étude des travaux de Berthollet lui montre que les molécules « actives » pour la conductibilité du courant sont aussi celles qui sont « actives » en chimie. Enfin, en 1886, à Würtzburg, il reçoit un Mémoire de Van't Hoff qui lui parle des travaux cryoscopiques de Raoult : il lui semble, alors, évident que NaCl se compose de deux « molécules actives » Na et Cl. S'appuyant ainsi sur des données électriques, chimiques et cryoscopiques, il construit sa théorie de la « dissociation incomplète ».

Dans son article de 1887 [21], il appelle « coefficient d'activité » α le quotient du nombre de molécules dissociées, au nombre total de molécules. Il tend vers 1 pour des solutions de plus en plus diluées et serait égal au rapport des conductibilités équivalentes à la concentration donnée et à une dilution infinie $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$. Van't Hoff a montré qu'on pouvait le retrouver, à partir du rapport des pressions osmotiques, nombre directement accessible aux mesures cryoscopiques. Pour vérifier cette égalité des valeurs de α, Arrhénius dresse un long tableau en quatre parties, à l'aide des mesures de Raoult et de quelques-unes de Rüdorff. Sauf quelques exceptions, qu'il considère comme des « anomalies », il trouve que les résultats s'accordent d'une façon « très satisfaisante ». D'ailleurs il fait lui même des cryoscopies [23] avec un thermomètre Tonnelot au 1/100e. Abandonnant la notation de Raoult, il prend celle de Van't Hoff et exprime les concentrations en molécules-gramme par litre de solvant. *Il conclut de ses travaux que « les ions, sont à considérer comme des molécules libres »*.

On sait la résistance que les chimistes opposèrent aux idées d'Arrhénius.

Il en fut de même en cryoscopie, où, pendant longtemps, ils lui refusèrent toute valeur en dehors de la Chimie organique. Cela constituait « l'anomalie des électrolytes ». Le mot a fait fortune. On le trouve encore aujourd'hui dans de trop nombreux manuels de l'enseignement secondaire, d'où il serait tout de même temps de le bannir.

Quant aux physiciens qui connaissaient la théorie, ils appelèrent, à la suite d'Arrhénius [57], [58], « anomalies des électrolytes forts », le fait que la coïncidence n'était pas toujours parfaite entre les deux valeurs du coefficient α. Nous en reparlerons plus loin.

4. **Cryoscopie de précision selon Raoult.** — C'est pourtant la cryoscopie des électrolytes qui amena Raoult à perfectionner sa méthode initiale et à augmenter la précision de ses résultats [49], [52].

Jusque-là — Raoult le rappelle dans une conférence à la Société chimique de Paris, le 18 mai 1894 — pendant dix ans, aucun savant ne l'avait suivi; ce qui, dit-il, « a l'avantage de ne soulever aucune question de priorité ». Mais, à partir de 1892, de nombreuses recherches furent entreprises à l'étranger, notamment en Allemagne, par Beckmann, Wilderman et Abegg, et en Amérique par Loomis et Jones. Elles aboutirent à une véritable cryoscopie « de précision » selon la technique de Raoult. On lui demande autre chose qu'une mesure pratique des poids moléculaires [55]. Les auteurs opèrent sur des corps connus et cherchent à vérifier la théorie d'Arrhénius ou la valeur constante de Van't Hoff.

Nous en dirons quelques mots, quoique les méthodes modernes partent d'un principe tout différent. Cependant, on peut encore y recourir avec profit pour certaines cryoscopies dans des hydrates salins ou des eutectiques. Et puis, il nous semble intéressant de montrer la façon élégante dont Raoult surmonte les défauts — qu'il connaît bien — de sa méthode.

a. Correction de température. — L'éprouvette cryoscopique est placée dans un bain à température t. Si la congélation ne se produisait pas, elle se mettrait en équilibre de température et prendrait la température C dite de « convergence ». La cessation de la surfusion produit un dégagement de chaleur, par solidification du solvant, mais le bain réfrigérant a tendance à refroidir la solution. Pendant quelques minutes, il y a équilibre entre ces deux phénomènes, et le thermomètre indique une température stationnaire qui est inférieure au point de congélation cherché. A la suite de longs calculs, Nernst et Abegg [34] aboutissent à une formule de correction. Raoult a montré qu'on pouvait retrouver immédiatement le résultat en supposant que la différence entre la température vraie de congélation F et la température observée T est proportionnelle à la différence entre la température T et celle de convergence C. On a

$$F - T = k(T - C).$$

On en tire F si k est connu. Or, il est facile de voir que $k \simeq \frac{dT}{dC}$. On cherche donc de combien varie T quand on fait varier C d'une quantité connue. Pour cela, on change la température du bain réfrigérant et l'on suppose que celle de convergence varie d'autant. Ainsi, Beckmann trouve pour son appareil $k = 0{,}0005$, ce qui entraîne sur T une correction de plusieurs millièmes de degré, donc supérieure aux erreurs de lecture de son thermomètre.

Raoult, habile expérimentateur, préfère modifier les conditions de la mesure pour n'avoir pas à faire de corrections. Il montre, à cet effet, qu'il suffit de choisir la température du bain de façon que la température de convergence soit égale à celle de congélation de la solution. Il imagine alors un bain réfrigérant à température variable, afin d'obtenir des valeurs de T croissantes et de plus en plus voisines [39]. Ce nouvel appareil à évaporation de sulfure de carbone est décrit en détail dans un Compte rendu de la 18e Session de l'Association française pour l'avancement des

sciences [28]. Plus tard, il remplace CS_2 par l'éther et perfectionne l'agitateur rotatif [40].

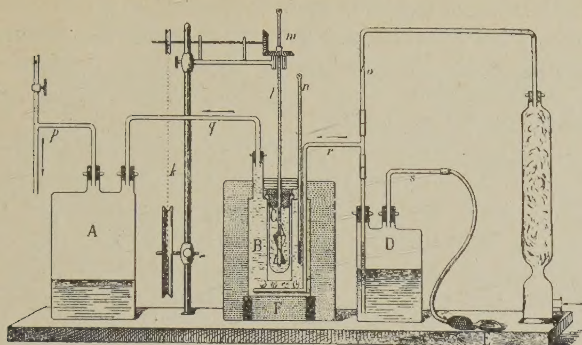


Fig. 1. — Appareil de Raoult.

A, flacon aspirateur; B, thermostat à température réglable; C, tube cryoscopique et son agitateur-thermomètre; D, éther à température de la salle pour réchauffer éventuellement B.

L'Américain Loomis [41], [45] opère d'une façon tout à fait semblable. Jones [30], [38], Wildermann [31] et Abegg [42] augmentent jusqu'à 1 l le volume de la solution en expérience, ce qui revient à peu près au même, car c'est rendre k sensiblement nul. En 1899, Wildermann utilise avec des précautions spéciales un thermomètre au 1/1000e et s'arrange suivant la nouvelle méthode de Raoult, pour que $F = T$ [51].

b. Correction de concentration. — Les paillettes de glace qui se forment diminuent la quantité de liquide, et, par suite, augmentent la concentration qui passe de m à m'. Pour une surfusion de S degrés, c étant la chaleur spécifique de l'eau et L la chaleur de fusion de la glace, on trouve que

$$m' = m\left(1 + \frac{Sc}{L}\right).$$

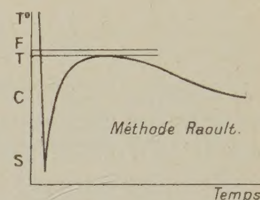
Dans la *Revue scientifique* [20], Raoult a donné une formule plus complète qui tient compte non seulement de la chaleur de surfusion, mais aussi de la perte de calories par rayonnement depuis le début de la congélation jusqu'au moment où la température est stationnaire. Loomis [29], [33] a vérifié cette formule en titrant un prélèvement de la solution. De telles corrections ont été faites par Abegg [34], Loomis [32], Wildermann [43] et par Raoult en 1892, mais en 1899 [52] il s'en affranchit d'une façon élégante : si l'on répète la même mesure, pour une concentration donnée, avec des surfusions croissantes, par exemple 0°,5, 1°, 1°,5, ..., en extrapolant à l'origine la courbe $T = f(S)$, on trouve la température qui correspondrait à une surfusion nulle et, en même temps, on supprime la correction de température de convergence. La méthode est, sans doute, longue mais, dans les mains de Raoult, elle lui permit de pousser à l'extrême limite la possibilité de son appareil. Il est instructif, à cet égard, de comparer ses résultats pour KCl avec ceux d'Adams, par exemple, obtenus par des méthodes modernes et des moyens beaucoup plus puissants : l'accord est très remarquable, les températures coïncident souvent à quelques millièmes de degré près.

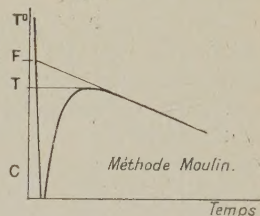
Des mesures faites sur KCl [47] et sur NaCl [46] dans ces conditions lui ont permis de noter la parfaite concordance de l'abaissement moléculaire limite expérimental, avec celui calculé par Van't Hoff et Arrhénius. De son côté, Loomis arrivait à un résultat semblable pour les non-électrolytes [53].

c. Autres méthodes. — La marche de la température, en fonction du temps, dans la méthode de Raoult, est représentée ci-contre (*fig.* 2). Le maximum de la courbe correspond au moment où il y a équilibre entre la chaleur dégagée par la solidification du solvant et la chaleur absorbée par le bain réfrigérant.

Adoptant une méthode tout à fait opposée, Moulin [74] prend un bain à 10° au-dessous du point de congélation de façon à obtenir une grande vitesse de refroidissement. Dans ces conditions, la température de la solution décroît hyperboliquement. Il démontre que la température cherchée est à l'intersection de la tangente à l'hyperbole, avec la droite descendante due à la surfusion.

Muller [111] opère différemment. Il supprime le bain réfrigérant. Le tube cryoscopique est un vase de Dewar non argenté. Outre le réchauffement dû à la cessation de la surfusion, il y a un apport lent et continuel de chaleur, de l'extérieur. Les paillettes de glace fondent, la concentration diminue et, à la disparition du dernier cristal, on revient à la concentration initiale.





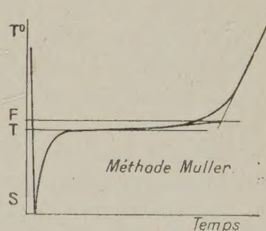


Fig. 2.

F, point de congélation pour la cocentrationn initiale; T, point de congélation observé; C, température de convergence; S, température de surfusion.

Nous avons contrôlé ainsi cette méthode : on utilise un Roberteau au 1/100e sur lequel on lit les 1/1000e, et un vase de Dewar argenté, mais largement ouvert. La variation de température est très lente : 0°,005 en 30 min. On ne produit pas de

perturbation en faisant un prélèvement de 20 cm^3 suffisant pour trouver la concentration à l'interféromètre. On obtient ainsi l'abaissement moléculaire correspondant. On prolonge l'expérience jusqu'à fusion du dernier cristal, c'est-à-dire pendant près de 2 h en notant la température toutes les 5 min pour déterminer l'abaissement de température par la méthode graphique de Muller. Le nouvel abaissement moléculaire est identique au précédent, à la précision des mesures au thermomètre. Il y a lieu de penser que la méthode est encore correcte avec une durée d'expérience plus courte (une demi-heure) due à l'emploi d'un Dewar non argenté.

III. — La période d'abandon de la technique de Raoult

(De 1895 à 1915).

1. **Ponsot (1858-1907).** — Quelle que soit la valeur de ces corrections, il est important de remarquer qu'on n'obtient pas, théoriquement, la véritable température de congélation de la solution. Il s'introduit des erreurs systématiques inhérentes au phénomène de surfusion.

D'abord, on a vu que le système est en évolution continuelle; par suite aucune mesure statique n'est possible avec grande précision.

Ensuite, l'état de surfusion ne cesse pas toujours par l'apport d'un seul petit cristal. Il y a des surfusions tenaces dont on n'est pas sûr qu'elles ont complètement cessé. Dès qu'elles dépassent quelques dixièmes de degré, il est à peu près constant que la température finale reste inférieure à la température qu'on devrait observer.

Enfin, d'après la règle des phases de Gibbs, le système solution-glace est bivariant. On opère à pression constante, donc à une concentration donnée correspond une température d'équilibre déterminée, qui est la température de congélation de la solution de concentration m. Dans la méthode de Raoult, cette concentration va continuellement en croissant; dans celle de Muller, en décroissant. On ne réalise pas la condition d'équilibre. Même si on l'obtenait d'une façon passagère, ce serait la température commune à des paillettes de glace (Raoult), ou des microcristaux (Muller), en très petite quantité, dans une phase liquide abondante. Ce ne serait certainement pas la température d'équilibre thermodynamique du solide en présence du liquide [112].

Une méthode correcte suppose donc la réalisation préalable de cet état d'équilibre. Il faudra utiliser un récipient cryoscopique absolument adiabatique. Il renfermera la solution et des cristaux du solvant, en quantités à peu près égales. Un contact intime sera réalisé par une agitation convenable. La concentration sera déterminée sur un prélèvement fait pendant la durée du palier de température.

Les avantages de cette méthode sont connus depuis longtemps. Roloff [35] l'avait déjà employée. Elle était connue de Raoult qui la juge « théoriquement irréprochable », mais trouve une grosse difficulté, pour les solutions salines, et même une impossibilité, pour les substances organiques, à mesurer la concentration. Il ne pensait, évidemment, qu'à des méthodes chimiques.

Dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de 1895, nous avons trouvé une note de Ponsot [36] disant qu'il faut ajouter une grande quantité de glace à la solution déjà en surfusion. En 1896, il construit un appareil [48] dans lequel il cherche à réaliser des conditions d'adiabatisme. Ses résultats étaient différents des meilleurs expérimentateurs de l'époque, Loomis et Wildermann. Raoult les critiqua vivement [47], [54].

Ponsot ne s'affranchit pas complètement de la surfusion, et Roloff non plus. Richards [65], [66], par contre, et aussi Walker-Robertson [64], ajoutent à la solution de la glace congelée à part. Pritz (62] en 1902 fait de même, et utilise comme récipient adiabatique un vase de Dewar argenté. C'est ainsi qu'on opère aujourd'hui.

2. **Beckmann (1853-1923).** — En même temps qu'on abandonnait la méthode de surfusion de Raoult, on cherchait à augmenter la précision de la mesure de la température.

En 1895, Leduc [37] proposait de faire une mesure de pression. En effet, l'équilibre étant divariant, si l'on opère à température constante, à une concentration donnée correspond une pression déterminée. Une augmentation d'une atmosphère équivaut à un abaissement de 0°,0076 du point de congélation. Il espérait qu'on pourrait lire le millimètre de mercure. Son idée ne fut pas exploitée. On chercha à augmenter la sensibilité du thermomètre, ou bien à le remplacer par un appareil plus sensible.

Le cryoscope de Beckmann [24], classique dans les ouvrages allemands, ne diffère de celui de Raoult que par son thermomètre à échelle réglable, sur lequel 1 degré a jusqu'à 7 cm de longueur [24 *bis*]. De très nombreux expérimentateurs l'utilisèrent. Par exemple Richards en 1903, qui donne les millièmes de degré. Plus récemment, Ebert et Jörn Lange [96] mesurent les dix-millièmes, en chemisant la colonne émergente et en prenant des précautions spéciales.

Cette précision est obtenue, beaucoup plus facilement, par l'usage des thermomètres à résistance et des couples.

3. **Griffiths (1851-1932).** — On a pensé, d'abord, aux thermomètres à résistance de platine. Les premiers en date furent Griffiths (1895) [27], et Chroustoff (1900) [56], [60]. Leur emploi nécessite, comme celui du thermomètre à mercure, la prise de deux températures. De plus, on a de très grosses difficultés à cause des résistances parasites et des

mesures délicates au pont. Aussi, nous ne citerons, que pour mémoire, Barnes-Archibald [68], Bedfort [72], Elliot [88], Chadwell [94] et Getmann [100]. On atteint difficilement la précision de 5.10^{-5} degré, quoique Bedfort pense arriver à 6.10^{-6} degré.

4. **Hausrath.** — C'est à la suite d'une suggestion de Abegg, que Hausrath [61] en 1902 utilisa le couple thermoélectrique en cryoscopie.

Sa pile thermique se compose de 20 couples fer-constantan, montés en série. La f.é.m. est mesurée par la méthode d'opposition, mais le potentiomètre classique, à courant constant et résistance variable, n'est pas adapté à la mesure de très faibles d.d.p. Le montage original de Hausrath consiste à opposer aux bornes d'une résistance fixe de 3 ohms, parfaitement connue, la f.é.m. thermique, à la d.d.p. calculable créée par un élément Weston qui débite quelques microampères dans des boîtes de résistances. Une déviation du spot de 1 mm correspondait à 87 microdegrés, avec un galvanomètre Edelmann de 5 ohms, de sensibilité $1,5.10^{-8}$ A.

Vers la même date, Osaka [63] utilisait un appareillage en tout point semblable. De même, Jahn [67], un peu plus tard, mais avec un thermocouple de 100 éléments argent-constantan qui lui permettait de porter la précision de ses mesures à 50 microdegrés. En 1912, Flugel [76] employait, aussi, le potentiomètre de Hausrath, et poussait la sensibilité à 25 microdegrés pour des températures inférieures à 0°,01.

IV. — La période d'Adams

(De 1915 à 1930).

1. **Adams.** — Tous ces travaux servirent de point de départ à ceux d'un jeune savant américain, Adams, qui, en 1915, mit au point les méthodes modernes de la cryoscopie de précision.

Il précise d'abord deux faits acquis [81] :

a. L'abandon de la méthode de surfusion et son remplacement par la méthode d'équilibre;

b. L'abandon du thermomètre et l'utilisation d'un couple.

Il donne ensuite la description d'un appareillage, dont le schéma fut adopté par tous ses successeurs (*fig.* 3).

La pile thermo-électrique se compose de 50 couples cuivre-constantan, dont les fils — en forme de U — sont logés dans deux tubes de 7 mm; les soudures plongent dans du naphtalène, et la partie centrale de l'U est remplie de paraffine. L'étalonnage est fait par comparaison avec un couple de 24 éléments du Bureau of Standard. La f.é.m. est mesurée par la méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre White à sensibilité constante, donnant, par lecture directe, les dizaines de microvolts. Les unités et les dixièmes sont connus par une mesure de déviation du spot. La précision est de 50 microdegrés.

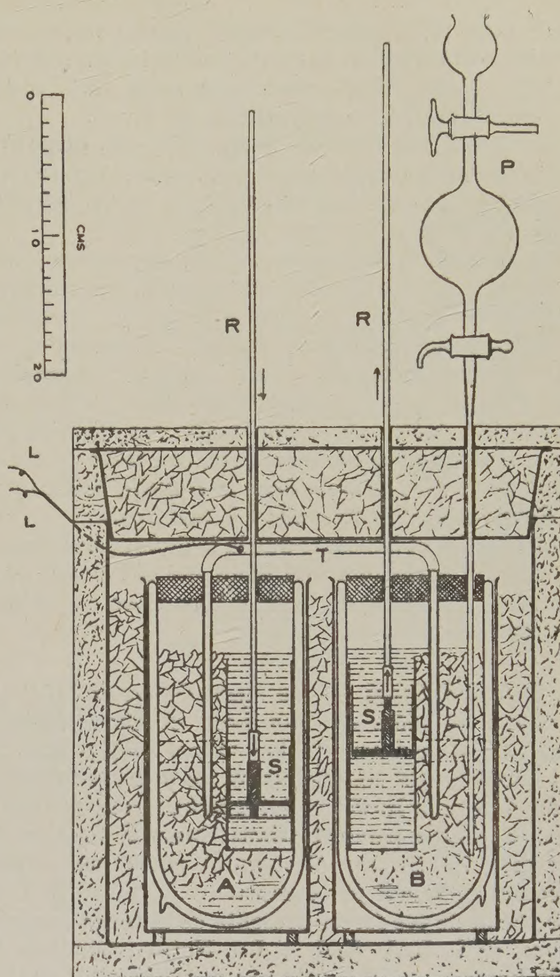


Fig. 3.
A, mélange eau-glace; B, mélange solution-glace; T, thermocouple; S, pompe aspirante.

L'appareil de congélation se compose de deux vases de Dewar argentés, complètement immergés dans un bain à 0°. L'un renferme un mélange, en quantité à peu près égale, d'eau distillée et de glace; l'autre un mélange semblable, mais avec la solution du sel à étudier.

L'agitation se fait par deux petites pompes en laiton doré, qui aspirent le liquide au fond du récipient et arrosent la glace.

La concentration est mesurée à l'interféromètre Rayleigh-Zeiss, employé presque comme un instrument de zéro [82].

Les mesures d'Adams ont permis de préciser les divergences que Noyes et Falk [77] avaient déjà mises en évidence entre le coefficient de dissociation

d'Arrhénius, déduit des mesures cryoscopiques, de Wildermann, Loomis, Jones, Roth [78], et le rapport des conductibilités équivalentes $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ de Kohlrausch. Même pour KCl, Adams montre que les différences deviennent notables à partir de molarités supérieures à 0,020. Pour NO_2K elles sont déjà de l'ordre de 3 pour 100 à la concentration de 0,005.

En 1916, Hall-Harkins [83], avec un dispositif expérimental identique à celui d'Adams, accusèrent à nouveau de grandes divergences pour SO_4Mg, $(NO_3)_3La$, SO_4K_2.

D'autres faits, en dehors de la cryoscopie, par exemple, la loi de dilution d'Ostwald, ont montré l'incompatibilité de la théorie avec les mesures. Cependant, de nombreux auteurs continuèrent à parler comme Arrhénius. Vers 1923, on introduisit cette théorie dans l'enseignement, mais on exposa, d'une façon doctrinale, « l'anomalie des électrolytes forts ». Nous rappelons, à ce sujet, une mise au point définitive de M. Darmois dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* d'octobre 1927 à mai 1928.

Ainsi, au fur et à mesure que la technique se précise la théorie d'Arrhénius, qui avait été si féconde, est dépassée par les faits, et devient impuissante à guider les expérimentateurs.

2. **Debye-Hückel**. — En 1923, Debye et Hückel, reprenant les idées de Van Laar et Bjerrum [69] et les calculs de Ghosh [85] et Milner [80], montrent qu'il faut changer complètement de point de départ, et admettre pour les électrolytes forts, *une dissociation totale*, à toutes concentrations. Mais il faut faire intervenir les actions électriques entre ions, dont Arrhénius ne tenait pas compte.

Le calcul de ces forces présente de grandes complications [86], [90], [97]. « La Nature, comme le disait Fresnel, ne se soucie pas des difficultés analytiques. » On aboutit à une équation différentielle que Debye et Hückel n'ont résolue qu'en faisant certaines approximations. Il en résulte que la formule à laquelle ils arrivent n'est vraie, en toute rigueur, qu'à la limite, en dilution infinie. Cependant, elle coïncide souvent avec les faits expérimentaux pour des concentrations inférieures à 0,001 M, et elle donne, dans tous les cas, la direction de la tangente à la courbe expérimentale, à son origine.

Elle s'écrit

$$1 - \varphi = A\sqrt{m},$$

φ étant le rapport de l'abaissement moléculaire pour la molarité m, à l'abaissement moléculaire limite, et A une constante qui dépend de la nature du solvant du nombre et de la valence des ions de l'électrolyte dissous.

Plus tard, Bjerrum [92] reprit les calculs sur une base différente, puis Gronwall et La Mer fournirent une solution de l'équation différentielle fondamentale sous la forme d'un développement en série, applicable soit aux molécules ayant des ions de même valence [95] (KCl), soit même aux composés ayant des ions dissymétriques [105] ($FeCN_6K_4$).

Cette nouvelle théorie des ions suscita, et suscite encore, de nombreuses recherches. Il est devenu indispensable de faire des mesures de haute précision. Par exemple, pour $m = 0,5.10^{-3}$ M, l'abaissement de température est de l'ordre de 10^{-3} degré. Pour le connaître à seulement 1 pour 100 près, il faut un appareil *sensible à 10 microdegrés*. C'est dans cette voie que s'engagèrent les expérimentateurs.

3. **Les successeurs d'Adams**. — L'appareil et la technique d'Adams furent repris et perfectionnés, à partir de 1923, par Randall-Vanselow [87], Randall-Scott [93] et leurs élèves : Hovorka-Rodebush [89], Redlich-Lengyel [98], Wesoe [99], puis par Karagunis-Hawkinson-Damkohler [102]. Les perfectionnements portent :

a. Sur le mode d'agitation, qui devient très important. La température d'équilibre est, en effet, celle d'un film de liquide en contact avec un cristal de glace. Or, du côté solution, il y a apport de chaleur par suite de la conductibilité du couple, par conséquent dès qu'une particule de solution n'est plus en contact avec la glace, elle prend une température supérieure. D'autre part, dans un récipient de dimensions finies, la pression hydrostatique abaisse la température d'équilibre. La différence entre le fond et la surface peut atteindre 10^{-4} degré.

Une agitation convenable doit donc amener tout le liquide en contact avec la glace, éviter les « espaces morts », et créer un état stable de répartition des températures. De plus, elle ne doit pas détruire l'adiabatisme par un apport exagéré de chaleur. Il faut donc supprimer les mouvements turbulents et obtenir une convection stable.

Hall-Harkins utilisent une pompe, comme Adams. Randall emploie une vis d'Archimède tournant à vitesse constante. Hovorka et aussi Karagunis abandonnent l'agitation mécanique et agitent par de l'air, mais cela soulève un autre problème.

b. Sur l'influence de la solubilité de l'air. — Deux solutions se présentent : éliminer l'air de la solution, ou saturer d'air les liquides.

Randall fait le vide, dans l'appareil, à la pression du point triple. Rodebush [84] sature d'air, l'eau et la solution. Karagunis aussi; il veille, en particulier, à l'égalité des tensions de vapeur de la solution et de l'air d'agitation afin d'éviter une condensation. A cet effet, il fait passer l'air, au préalable, dans un mélange de glace et d'une solution de NaCl à concentration déterminée.

c. Sur la mesure de la concentration. — L'interféromètre n'est plus un appareil assez sensible aux molarités inférieures à 0,001. Vanselow fait des mesures de conductibilité à l'aide d'une cellule placée

dans l'appareil même, ce qui est un perfectionnement sur la méthode de Jahn [67], puisqu'on évite le prélèvement.

Hovorka et Rodebush pensent obtenir la même précision en remplissant le récipient cryoscopique par une solution établie à un titre connu et amenée, au préalable, à la température de 0° par un long séjour dans le thermostat. Les opérations de rinçage et remplissage du vase de Dewar ne doivent pas faire varier le « zéro » de l'appareil, c'est-à-dire la très petite f.é.m. résiduelle qui existe toujours quand le couple plonge de part et d'autre dans un mélange eau-glace. C'est la méthode dite de « précongélation ».

V. — La période actuelle (Depuis 1930).

1. **Robertson et V. K. La Mer.** — A la suite d'une étude critique des méthodes expérimentales [104], Robertson et La Mer établissent un appareil, relativement simple, inspiré de celui d'Hovorka, c'est-à-dire du type à agitation par air et à solutions titrées précongelées. Ils tiennent compte d'une différence de solubilité de l'air dans l'eau pure et dans la solution. D'après Fox [71], qui a fait des mesures sur NaCl, la différence est faible et la correction qu'elle implique peut s'étendre à d'autres sels du même type. D'ailleurs, un peu plus tard, Scatchard [106], [107] indiqua que l'effet de solubilité des gaz est plus petit que ce qu'on supposait, et proportionnel non pas à la concentration c, mais à $\sqrt{c}$.

La méthode de précongélation que les auteurs utilisent suppose un dispositif expérimental bien approprié à la technique, mais elle est plus précise : l'erreur ne dépasse pas 0,02 pour 100. Le zéro est déterminé en substituant aux couples une résistance de cuivre. Ses variations ne sont que de 5.10^{-9} V (soit 10^{-5} degré) en 10 h. La pile thermo-électrique de 48 couples cuivre-nickel donne 748,67 μV par degré. Un millimètre de l'échelle correspond à 40 μ degré et on lit le quart de millimètre.

2. **Jorn Lange.** — L'appareillage avec lequel J. Lange a travaillé de 1930 à 1937 [103], [109], [110] est beaucoup plus compliqué. Il dérive du type Randall — agitation mécanique, mesure des concentrations par conductibilité.

Il pense qu'il est difficile d'avoir une solution vraiment saturée d'air, aussi préfère-t-il faire le vide dans tout l'appareil.

L'agitation est produite par une hélice aspirant le liquide dans un tube et produisant des mouvements de convection. Chaque agitateur a son moteur propre dans lequel on fait aussi le vide (*fig.* 4).

La concentration est mesurée par comparaison de la conductivité de la solution avec celles de solutions étalons. La cellule est placée dans le tube même de l'agitateur. Ce procédé, très précis, même pour les petites concentrations, demande, lui aussi, un appareillage compliqué.

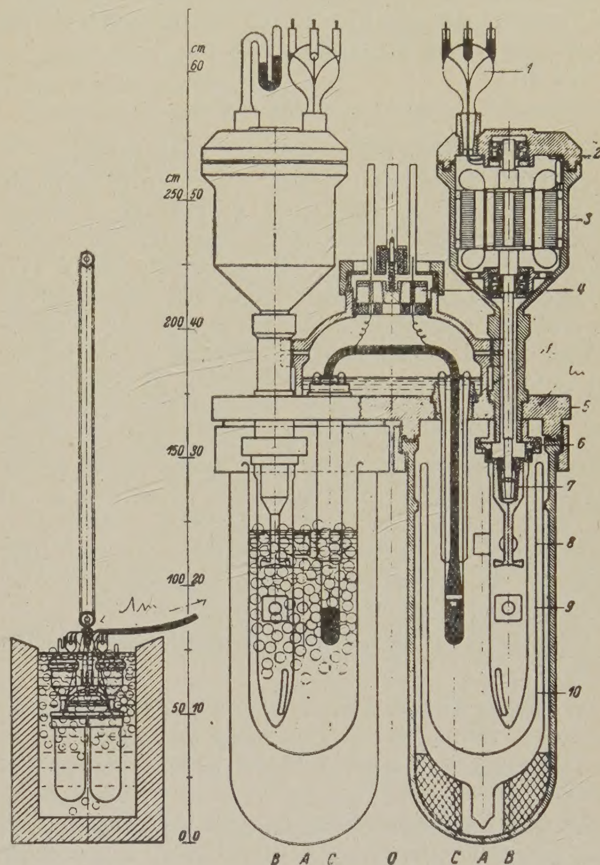


Fig. 4. — Appareil de J. Lange.

A, vase de Dewar; B, tube d'agitation; 7, hélice isolée; 9, électrodes pour la mesure de la conductivité; C, thermocouple.

De nombreuses précautions sont à prendre pour le détail desquelles nous renvoyons à l'article original [103]. En particulier, il faut faire usage d'eau de conductivité et, si le vide n'était pas déjà nécessaire pour la prise de température, il le serait, ici, pour éliminer l'influence du gaz carbonique dissous. L'erreur relative ne dépasse pas 0,2 pour 100 lorsque la molarité est inférieure à 1/1000ᵉ de molécule par litre.

Les couples cuivre-constantan donnent 1262 μV par degré. Avec un galvanomètre de sensibilité $1,8.10^{-8}$ V par mm à 6 m, 1 mm de l'échelle correspond à 14 microdegrés. On peut lire le demi-millimètre.

Bien entendu, il faut porter une attention spéciale aux f.é.m. parasites.

Grâce à ces multiples précautions et à ces mesures

délicates, on arrive à une très haute précision. Il est possible de soumettre les théories des solutions à une critique serrée.

3. Évolution de la théorie de Debye-Hückel. — C'est ainsi, par exemple, que Lange trouve que la loi limite représente bien mieux les résultats, si l'on ajoute un terme proportionnel à m.

Il écrit

$$1 - \varphi = A\sqrt{m} + B\,m,$$

comme le fait Hückel en solution concentrée.

D'autres auteurs [108] ont pensé que le point de départ des calculs de Debye et Hückel, à savoir l'emploi de la statistique de Boltzmann, devait être mise en doute. Cependant, il est certain que si l'on pousse les calculs comme l'ont fait Gronwall et La Mer, on augmente beaucoup le domaine d'application de la loi, sans pourtant dépasser, dans les cas les plus favorables, la concentration de 0,01 M.

En solution concentrée, Hückel fait intervenir une variation de la constante diélectrique. Bjerrum admet l'existence d'associations d'ions allant même jusqu'à la molécule non dissociée. D'autre part, il envisage une solvatation des ions. M. Darmois a montré que cette dernière hypothèse expliquait bien certains de ses résultats expérimentaux, si l'on envisage une déshydratation progressive.

Quoi qu'il en soit, il semble indubitable aujourd'hui :

1° *Que la dissociation ionique des électrolytes forts est totale, même pour des solutions concentrées.* Dans certains cas, on l'observe même dans le sel à l'état solide.

2° *Que les forces électrostatiques de Debye-Hückel sont prépondérantes*, mais le calcul qu'on sait en faire n'est valable qu'en solution diluée.

3° Qu'en solution concentrée il faut, vraisemblablement, faire intervenir d'autres facteurs.

La théorie ouvre le champ à de nouvelles recherches, qui ne manqueront pas d'augmenter et de préciser nos connaissances sur les solutions.

VI. — Cryoscopie en milieux salins.

Alors que la Cryoscopie en solution aqueuse prenait son plein essor, il s'est développé — surtout depuis l'introduction par Lewis de la notion thermodynamique « d'activité » — un autre genre de cryoscopie qui utilise comme solvants des solutions salines.

1. Lowenherz. — En 1895, Löwenherz [113] montra que les lois de la cryoscopie relatives au point de congélation d'un liquide pur, pouvaient s'appliquer aussi au point de transition d'un hydrate salin. Il utilise le sel de Glauber. La température d'équilibre de SO_4Na_2 anhydre avec SO_4Na_2, 10 H_2O (32°,38) est abaissée par l'introduction d'une substance de masse moléculaire M suivant la loi de Raoult. M. Boutaric [117] a montré, plus tard, que l'abaissement moléculaire limite est d'accord avec la loi de Van't Hoff. La plupart des sels de sodium étudiés donnaient bien cet abaissement et le phénomène semblait plus simple qu'en solution aqueuse, puisque l'ionisation n'intervenait pas. Cependant, SO_4K_2 fournissait un abaissement double que Löwenherz n'expliquait pas d'une façon satisfaisante.

2. Livingston. — Au lieu d'un point de transition, on peut envisager un point indifférent comme celui de l'équilibre $CaCl_2$ avec $CaCl_2$, 10 H_2O à 29°,8. Livingston, Morgan, Benson [114], puis Owen [115], ont utilisé aussi, outre le chlorure de calcium, les hydrates NO_3Li, 3 H_2O à 30°, CrO_4Na_2, 10 H_2O à 19°; CrO_4Na_2, 6 H_2O à 25°,9 puis $(NO_3)_2Ca$, 4 H_2O à 42°,7; $(NO_3)_2$ Mn, 3 H_2O à 34°,81; $(NO_3)_2$ Zn, 3 H_2O à 45°,5.

Boutaric [126], de 1911 à 1924, précise cette méthode à l'aide de $S_2O_3Na_2$, 5 H_2O qui fond à 48°,5. Par des mesures de chaleur de fusion, ou de transformation (cas du sel de Glauber), il s'attache à montrer que l'abaissement moléculaire limite est bien celui calculable par la loi de Van't Hoff.

Tous ces auteurs arrivent à la conclusion importante suivante que Boutaric formule en particulier pour l'hyposulfite de soude [118] : « Les hydrates salins fondus semblent se comporter comme une dissolution aqueuse où l'eau conserve son pouvoir ioniant pour les ions qui n'existent pas dans la solution. »

Il restait à savoir pourquoi $CaCl_2$, 6 H_2O possède un pouvoir ionisant pour Na^+ par exemple et non pas pour Ca^{++}.

3. Darmois. — Au cours de ses recherches sur les électrolytes, M. Darmois est amené à utiliser en 1923 ces méthodes cryoscopiques. Deux de ses élèves : Perrin [119], puis Pierret [122] utilisent le sel de Glauber. Ils introduisent, d'abord, un perfectionnement important : l'emploi de l'abaissement moléculaire limite, au lieu de la moyenne de mesures, comme faisaient leurs prédécesseurs. Puis, Pierret, notamment, fait une étude systématique à l'aide des sels de sodium, des sulfates alcalins et alcalino-terreux et des sels hétéroioniques. Il montre :

1° Que les sels ayant un ion commun, par exemple NaCl ou SO_4Cu, donnent un abaissement moléculaire simple, comme ils le feraient s'ils n'étaient pas dissociés. (Fait qui serait en accord avec la théorie d'Arrhénius.)

2° Que les autres sels produisent un abaissement limite double (KCl) ou triple ($CuCl_2$) suivant leur nombre d'ions.

Les explications qu'il en donne reposent sur des réactions de double décomposition, et restent particulières à chaque cas envisagé. En réalité, comme

l'a montré M. Darmois [125] en 1933, *il faut faire intervenir l'hypothèse fondamentale de Debye de la dissociation totale.* Lewis a calculé en 1907 — après Stortenbeker — le rôle joué, par exemple, par l'addition d'un ion K sur la température de fusion de KCl : il ne doit pas se produire de changement dans la température de fusion si KCl fondu est entièrement dissocié en ions. Pour ajouter des ions K, il faut bien ajouter les ions F, par exemple, de KF. Alors cet ion produit un abaissement cryoscopique égal à l'abaissement moléculaire normal. (Résultats de Plato.) Gooldwin et Kalmus [116] ont redonné cette démonstration et fourni des vérifications expérimentales.

M. Darmois l'étend à la fusion d'un hydrate salin au point indifférent, ou au point de transition. *L'addition d'un ion* Ca *ou d'un ion* Cl *ne change rien à l'état d'équilibre entre* $CaCl_2$, 6 H_2O *et* $CaCl_2$ *anhydre* si la dissociation est totale (ou presque). Or, c'est bien ce qu'on constate : ClK donne un abaissement qui est normal, parce que dû uniquement à K; $(NO_3)_2$ Ca donne un abaissement double, à cause des deux ions NO_3; SO_4K_2 donne aussi dans SO_4Na_2 10 H_2O un abaissement double, puisqu'il y a deux ions K distincts.

Il faut remarquer que ces deux derniers exemples sont en désaccord complet avec les idées d'Arrhénius : on devrait observer un abaissement simple, car ces sels ne pourraient se dissocier dans un milieu déjà chargé en ions Ca^{++} ou SO_4^{--}; la théorie de Stortenbeker appliquée par M. Darmois aux hydrates salins implique au contraire que l'hypothèse de la dissociation totale est applicable même lorsque ces sels sont à l'état fondu.

La méthode a été utilisée depuis avec succès par ses élèves : Cessac [123], Chalin [124] et bien d'autres, travaillant pour un diplôme d'études supérieures : Mlle Y. Uri, MM. Vrigneaud, Masseron, etc.

4. **Muller**. — On sait que la température d'eutexie d'un mélange binaire est abaissée par l'introduction d'une substance soluble jusqu'à la température d'eutexie du mélange ternaire ainsi formé. Muller, élève de M. Cornec, a montré d'abord qu'on pouvait facilement obtenir d'une façon stable et reproductible les eutectiques des corps ayant une grande chaleur de dissolution; puis que l'abaissement de température obéit à la loi limite de Raoult.

Pour la cryoscopie des sels, le même phénomène que pour la fusion des hydrates salins se produit. L'explication de M. Darmois est encore valable.

Muller montre, en effet que $Fe(CN)_6Na_3$ dissous dans l'eutectique glace-ferricyanure de potassium donne bien un abaissement moléculaire triple, alors que la théorie d'Arrhénius voudrait un abaissement simple. De très nombreux exemples illustrent la théorie pour laquelle il prend soin, à chaque fois, d'envisager les deux hypothèses.

L'abaissement des températures de fusion des hydrates salins (point de transition ou point indifférent) ou des eutectiques, fournit un moyen très général pour atteindre la masse moléculaire, et aussi très simple, dans tous les cas où le corps étudié donne un ion commun avec le sel utilisé comme solvant. Enfin, « l'activité » du corps dissous, au sens de Lewis, varie beaucoup moins qu'en solution aqueuse, ce qui facilite grandement l'extrapolation à l'origine de la courbe des abaissements moléculaires. A ce point de vue, la solution saline est un milieu dissolvant où les propriétés des électrolytes sont plus simples que dans l'eau.

Il serait donc souhaitable que ces méthodes se généralisassent et qu'on leur appliquât les techniques de précision qui ont fait leur preuve en cryoscopie aqueuse.

Manuscrit reçu le 13 juillet 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BLAGDEN, *Ph. Tr. Roy, Soc. London*, 1788, **78**, p. 409.

[1 *bis*] BLAGDEN, *Ph. Tr. Roy. Soc. London*, 1788, **78**, p. 460.

[2] DESPRETZ, *C. R. Acad. Sc.*, 1837, **5**, p. 19.

[3] DUFOUR, *Bull. Soc. Vaud. S. N.*, 1855; *Arch. Sc. phys., Genève*, 1860, **9**, p. 5.

[4] RÜDORFF, *Pog. Annalen*, 1861, **114**, p. 63; 1862, **116**, p. 55; 1864, **122**, p. 337.

[5] DE COPPET, *Ann. Chim. Phys.*, 1871, 4e série, **23**, p. 366; 1872, 4e série, **25**, p. 562; 1872, 4e série, **26**, p. 98.

[6] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1878, **87**, p. 167.

[7] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1880, **90**, p. 865.

[8] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1880, 5e série, **20**, p. 217.

[9] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1882, **95**, p. 1030.

[10] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1883, 5e série, **28**, p. 133.

[11] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1884, 6e série, **2**, p. 66.

[12] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1884, 6e série, **2**, p. 99.

[13] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1884, 6e série, **2**, p. 115.

[14] VAN'T HOFF, *Kong. Sv. Veten. Akad. Hand.*, 1884, **21**, p. 43.

[15] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1885, 6e série, **4**, p. 401,

[16] RAOULT, *C. R. Acad Sc.*, 1885, **101**, p. 1056.

[17] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1886, 6e série, **8**, p. 317.

[18] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1886, 6e série, **8**, p. 289.

[19] RAOULT, *J. Phys.*, 1886, p. 64.

[20] RAOULT, *Rev. Scient.*, 1886, p. 683.

[21] ARRHÉNIUS, *Z. Physik. chem.*, 1887, **1**, p. 631.

[22] VAN'T HOFF, *Z. physik, chem.*, 1887, **1**, p. 481.

[23] ARRHÉNIUS, *Z. physik. chem.*, 1888, **2**, p. 491.

[24] BECKMANN, *Z. phys. chem.*, 1888, **2**, p. 644.

[25] RAOULT, *Ann. Chim, Phys.*, 1888, 6e série, **15**, p. 375.

[26] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1890, 6e série, **20**, p. 297.

[27] GRIFFITHS, *J. Chem. Soc.*, 1891, **60**, p. 251.

[27 *bis*] BECKMANN, *Z. Phys. chem.*, 1891, **7**, p. 323; *Z. Phys. chem.*, 1896, **21**, p. 252; *Z. Phys. chem.*, 1905, **51**, p. 329.

[28] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1892, **114**, p. 268.

[29] LOOMIS, *Phys. Rev.*, 1893, **1**, p. 199.

[30] JONES, *Ann. Physik.*, 1894, **53**, p. 392.
[31] WILDERMANN, *Z. Phys. chem.*, 1894, **15**, p. 3.
[32] LOOMIS, *Wied. Ann.*, 1894, **51**, p. 500.
[33] LOOMIS, *Phys. Rev.*, 1894, **1**, p. 274.
[34] NERNST-ABEGG, *Z. Phys. chem.*, 1894, **15**, p. 681; *Traité Chim. génér.*, 2e édit. franç., 1924, **1**.
[35] ROLOFF, *Z. Phys. chem.*, 1895, **18**, p. 572.
[36] PONSOT, *C. R. Acad. Sc.*, 1895, **118**, p. 977.
[37] LEDUC, *J. Phys.*, 1895, 3e série, **4**, p. 162.
[38] JONES, *Z. Phys. chem.*, 1895, **18**, p. 283.
[39] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1896, **122**, p. 1315.
[40] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1896, **123**, p. 475.
[41] LOOMIS, *Phys. Rev.*, 1896, **4**, p. 273.
[42] ABEGG, *Z. Phys. chem.*, 1896, **20**, p. 207.
[43] WILDERMANN, *Z. Phys. chem.*, 1896, **19**, p. 63.
[44] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1897, **124**, p. 851.
[45] LOOMIS, *Phys. Rev.*, 1897, **4**, p. 273.
[46] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1897, **124**, p. 885.
[47] RAOULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1897, **125**, p. 751.
[48] PONSOT, *Ann. Chim. Phys.*, 1897, 7e série, **10**, p. 79.
[49] RAOULT, *Z. Phys. chem.*, 1898, **27**, p. 617.
[50] ABEGG, *Wied. Ann.*, 1898, **64**, p. 486.
[51] WILDERMANN, *Z. Phys. chem.*, 1899, **30**, p. 508.
[52] RAOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1899, **16**, p. 162.
[53] LOOMIS, *Phys. Rev.*, 1899, **9**, p. 257.
[54] RAOULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, **3**, p. 21.
[55] RAOULT, *Rev. Scient.*, 1900, 4e séric, **14**, p. 225.
[56] CHROUSTCHOFF, *C. R. Acad. Sc.*, 1900, **131**, p. 883.
[57] ARRHÉNIUS, *Z. Phys. chem.*, 1901, **36**, p. 28.
[58] ARRHÉNIUS, *Z. Phys. chem.*, 1901, **37**, p. 315.
[59] NERNST, *Z. Phys. chem.*, 1901, **36**, p. 596.
[60] CHROUSTCHOFF, *Chem. Zentr.*, 1902, **1**, p. 1390.
[61] PRYTZ, *Ann. Physik.*, 1902, **7**, p. 888.
[62] HAUSRATH, *Ann. Physik.*, 1902, **9**, p. 522.
[63] OSAKA, *Z. Phys. chem.*, 1902, **41**, p. 560.
[64] WALKER-ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1902, **24**, p. 363.
[65] RICHARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1903, **25**, p. 291.
[66] RICHARDS, *Z. Phys. chem.*, 1903, **44**, p. 563.
[67] JAHN, *Z. Phys. chem.*, 1905, **50**, p. 129.
[68] BARNS ARCHIBALD M. INTOSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1905, **27**, p. 47.
[69] BJERRUM, *Kgl. Da. Viden. Sels.*, 1906, **4**, p. 1.
[70] JAHN, *Z. Phys. Chem.*, 1907, **59**, p. 127.
[71] FOX, *Tr. Far. Soc.*, 1909, **5**, p. 68.
[72] BEDFORD, *Proc. Roy. Soc.*, 1910, **83** A, p. 454.
[73] NOYES et FALK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **32**, p. 1026.
[74] MOULIN, *J. Chim. Phys.*, 1910, **8**, p. 301.
[75] DIXON, *Proc. Roy. Soc.*, 1911, **13**, p. 49.
[76] FLÜGEL, *Z. Phys. Chem.*, 1912, **79**, p. 577.
[77] NOYES et FALK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, **34**, p. 485.
[78] ROTH, *Z. Phys. Chem.*, 1912, **79**, p. 599.
[79] ARRHÉNIUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, **34**, p. 353.
[80] MILNER, *Phil. Mag.*, 1913, **25**, p. 742.
[81] L. H. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, p. 481.
[82] L. H. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, p. 1181.
[83] HALL-HARKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, p. 2658.
[84] RODEBUSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, p. 1204.
[85] GHOSH, *J. Chem. Soc. London*, 1918, **113**, p. 790.
[86] DEBYE-HÜCKEL, *Physik. Z.*, 1923, **24**, p. 185.
[87] RANDALL-VANSELOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, p. 2418.
[88] ELLIOT, *J. Phys. Chem.*, 1924, **28**, p. 611.
[89] HOVORKA-RODEBUSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, p. 1614.
[90] DEBYE-HÜCKEL, *Physik. Z.*, 1925, **26**, p. 93.
[91] RANDALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, p. 2512.
[92] BJERRUM, *Kgl. Dans. Vid. Sels.*, 1926, **9**, p. 1.
[93] RANDALL-SCOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, p. 647.
[94] CHADWELL, *J. Chem. Soc.*, 1927, **49**, p. 2795.
[95] GRONWALL-LA-MER-SANDVED, *Physik. Z.*, 1928, **29**, p. 358.
[96] L. EBERT-J. LANGE, *Z. Phys. Chem.*, 1928, **139** A, p. 584.
[97] DEBYE-FALKENHAGEN, *Physik. Z.*, 1928, **29**, p. 401.
[98] REDLICH-LENGYEL, *Z. Phys. Chem.*, 1928, **132** A, p. 189.
[99] WESOE, *Physik. Z.*, 1929, **30**, p. 412.
[100] GETMAN, *J. Phys. Chem.*, 1929, **33**, p. 1781.
[101] E. LANGE-MONHEIM, *Z. Phys. Chem.*, 1930, **149** A, p. 65.
[102] KARAGUNIS-HAWKINSON-DAMKÖLHER, *Z. Phys. Chem.*, 1930, **151** A, p. 433.
[103] L. EBERT-J. LANGE, *Z. Phys. Chem.*, 1930, **149** A, p. 389.
[104] ROBERTSON-V. K. LA MER, *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, p. 1953.
[105] GRONWALL-LA-MER-GREIFF, *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, p. 2245.
[106] SCATCHARD-JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, p. 2696.
[107] SCATCHARD-PRENTISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, p. 4355.
[108] ONSAGER, *Chem. Rev.*, 1933, **13**, p. 17.
[109] JÖRN LANGE, *Z. Phys. Chem.*, 1934, **168** A, p. 147.
[110] JÖRN LANGE, *Z. Phys. Chem.*, 1936, **177** A, p. 193.
[111] H. MULLER, *Ann. Chim.*, 1937, **8**, p. 143.
[112] Y. DOUCET, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 577.
[113] LÖWENHERZ, *Z. Phys. Chem.*, 1895, **18**, p. 71.
[114] LIVINGSTONE-MORGAN-BENSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, **29**, p. 1168; *Z. an. Chem.*, 1907, **55**, p. 262.
[115] LIVINGSTONE-MORGAN-OWEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, **56**, p. 168; *Z. an. Chem.*, 1907, **29**, p. 1439.
[116] GOOLDWIN-KALMUS, *Phys. Rev.*, 1909, **28**, p. 1.
[117] BOUTARIC, *C. R. Acad. Sc.*, 1911, **153**, p. 876.
[118] LEENHARD-BOUTARIC, *C. R. Acad. Sc.*, 1912, **154**, p. 113; *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **13**, p. 651.
[119] DARMOIS-PERRIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1923, **177**, p. 762.
[120] E. DARMOIS, *Bull. Soc. fr. Phys.*, 1923, p. 285.
[121] BOUTARIC-CHAUVENET-NABOT, *C. R. Acad. Sc.*, 1924, **178**, p. 571.
[122] PIERRET, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, p. 590.
[123] E. DARMOIS-CESSAC, *C. R. Acad. Sc.*, 1930, **191**, p. 1091.
[124] E. DARMOIS-CHALIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **195**, p. 786.
[125] E. DARMOIS, *Bull. Un. des phys.*, 1933, **260**, p. 193.
[126] BOUTARIC, *Bull. Un. des phys.*, 1940, **330**, p. 98.

MISE AU POINT DE DEUX CONDENSATEURS, ET LEUR APPLICATION A LA MESURE DU MOMENT POLAIRE DU 1.4-DIOXANE ET DE CEUX DE QUELQUES CORPS EN SOLUTION DANS CELUI-CI

Par Ali-Akbar TAVASSOLI (1),
Laboratoire d'Enseignement de la Physique de la Sorbonne.

Sommaire. — L'auteur a construit deux condensateurs à liquide où il a pu éviter les difficultés provenant des parcours différents des lignes de force dans le vide et dans le liquide.

L'un de ces condensateurs est cylindrique, variable, et permet d'opérer avec différentes positions de l'électrode interne. Il permet de mesurer la constante diélectrique de tous les liquides en prenant comme étalon le benzène, corps au sujet duquel tous les auteurs sont d'accord.

L'autre est un condensateur plan dont l'électrode interne est un disque circulaire; l'enceinte qui entoure le disque est plate devant le disque et torique sur le pourtour, de façon à avoir des lignes de force rectilignes, l'enceinte constituant l'électrode externe.

Les condensateurs étalons de mesure, un cylindrique et un plan, ont été étalonnés avec une grande précision. Les mesures sont faites à température constante. On a déterminé la polarisation du dioxane très pur; son moment polaire est nul aux erreurs près. On a également mesuré, en solution dans le dioxane, les moments polaires de quelques autres corps.

La mesure du moment polaire du dioxane a déjà été effectuée par divers auteurs. Les résultats obtenus ne sont pas concordants, tant à cause de l'insuffisante purification du produit employé que des condensateurs utilisés à cet effet, et où les capacités parasites ou mal définies des régions à lignes de force perturbées n'ont pas été totalement éliminées.

1. **Description des condensateurs.** — L'auteur a mis au point deux types de condensateurs à liquide pour la mesure correcte de la constante diélectrique et de la polarisation.

a. L'électrode interne est un disque en argent, placé entre deux disques identiques raccordés par une surface torique et constituant l'armature externe. On réalise ainsi une distribution parallèle des lignes de force dans toute l'étendue des plateaux et régulière sur les bords, distribution qui reste la même pour tout diélectrique. Le remplissage se fait par un tube coudé situé en bas, un autre assure l'évacuation de l'air; des rodages permettent d'y faire le vide et d'éliminer les bulles d'air retenues par les liquides visqueux qui apparaissent à la congélation et qui fausseraient les résultats. Grâce à cet appareil, la mesure de la constante diélectrique à l'état solide est possible, ce qui fournit la polarisation induite avec une précision comparable à celle des méthodes optiques. Ce condensateur peut être placé très près des bornes du condensateur étalon, de sorte que la capacité et la self des fils de connexion sont pratiquement supprimées. L'armature interne est fixée suivant son axe par une cale unique en quartz qui couvre à peine 0,3 pour 100 de sa surface.



Fig. 1.
Condensateur fixe.

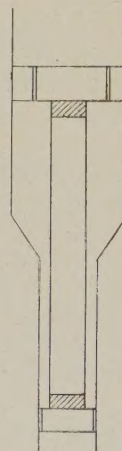
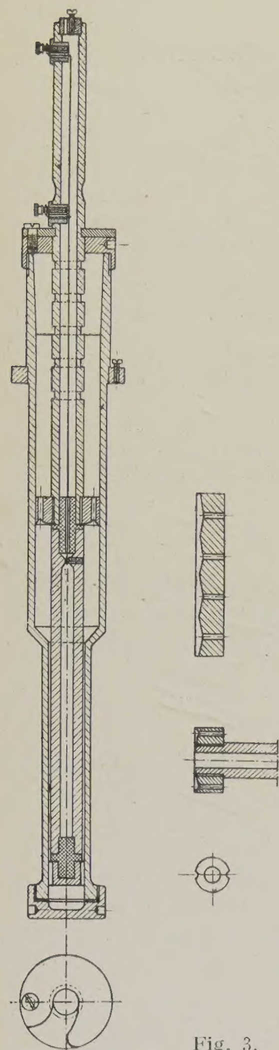


Fig. 2.
Condensateur variable.

b. C'est un condensateur cylindrique basé sur le principe des condensateurs cylindriques étalons à anneau de garde. L'électrode interne est séparée par deux pièces isolantes en quartz, de deux pistons métalliques glissant dans deux cylindres de diamètres différents formant l'électrode externe. La protection électrostatique de l'armature interne est ainsi parfaite. La différence de capacité résultant d'une

(1) Résumé de la Thèse de A. Tavassoli, Paris, 1937 (Jouve et Cie, éditeurs).

translation de celle-ci provient uniquement des régions où le champ est radial. L'appareil est en acier N.S. 20; la course totale est subdivisée en intervalles égaux de 2 cm. L'air est éliminé; le liquide dépasse toujours le grand piston et sa vapeur n'apporte aucune perturbation.


Fig. 3.

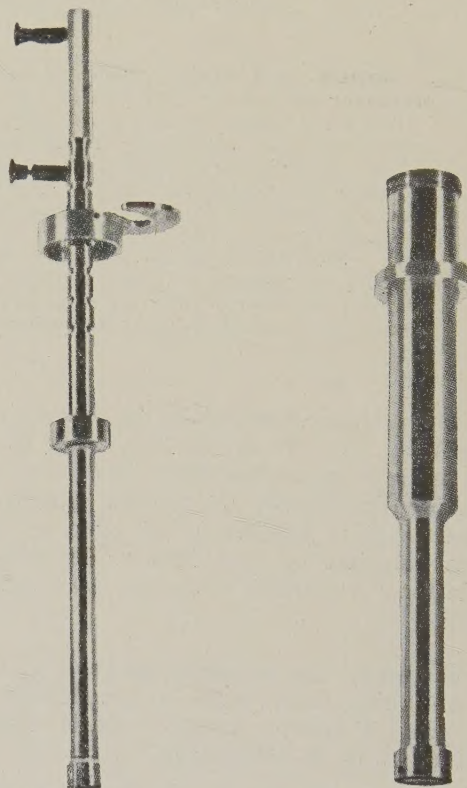
La figure 3 donne le dessin du condensateur réel, la figure 4 une vue des deux électrodes séparées.

Ce condensateur permet la mesure de la constante diélectrique (ε') de tous les liquides, en fonction de celle du benzène (ε) connue avec précision dans un large intervalle de températures, et ceci en opérant avec le même condensateur étalon de mesure. Il suffit, en effet, que le rapport des déplacements de l'électrode interne dans les deux mesures soit de l'ordre de $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ pour que les capacités correspondantes soient comparables. Il remplace ainsi quatre condensateurs à liquides, nécessaires pour effectuer les mesures des constantes diélectriques entre 2 et 80.

Les condensateurs sont placés dans une cuve isolée thermiquement et où une pompe fait circuler l'eau d'un thermostat réglable à divers régimes de température. Celle-ci est maintenue constante grâce à un relais placé sur le circuit plaque d'une lampe triode, et commandé par le brusque changement de signe du potentiel de grille. Le fonctionnement en est régulier; le courant qui passe dans le contact métal-mercure (0,1 mA) ne provoque pas d'étincelles (*fig.* 5).

2. **Étalonnage des condensateurs étalons de mesure**. — *a*. Le condensateur cylindrique étalon, à anneau de garde, est suffisamment bien construit pour que la variation relative de capacité, pour chaque centimètre de déplacement de l'électrode interne reste inférieure à $\frac{1}{700}$.

b. La capacité d'un condensateur plan étalon ne varie pas d'une façon rigoureusement linéaire en fonction de la rotation des plateaux mobiles, dans un grand intervalle de rotation. Au passage des lames mobiles, devant les cales supportant les plateaux fixes, il se produit des perturbations. Les méthodes habituelles d'étalonnage par mesure de la capacité pour des rotations successives de 15° en 15° sont incapables de déceler ces anomalies.


Fig. 4.

La méthode de l'auteur, très sensible, dérive de celle des doubles battements de Bedeau. On branche le condensateur étalon, en parallèle, avec le condensateur d'un oscillateur de fréquence variable N de l'ordre de 10^6. Un oscillateur fixe émet à une fréquence N_0; les deux ondes sont reçues dans un haut-parleur qui rend un son de hauteur $n' = |N_0 - N|$ que l'on compare à celui d'un diapason étalon de fréquence n. On peut éteindre les battements si $n' = n = |N_0 - N|$, c'est-à-dire pour deux valeurs de N ou de la capacité du condensateur étalon correspondant à une faible rotation α des lames mobiles. On opère ainsi pour diverses positions β de celles-ci.

Dans l'intervalle étroit α, la variation de la capacité peut être considérée comme linéaire et l'on peut prendre, au milieu de cet intervalle,

$\frac{K}{\alpha}$ comme valeur de la capacité par degré de rotation.

On construit la courbe $\frac{K}{\alpha} = f(\beta)$.

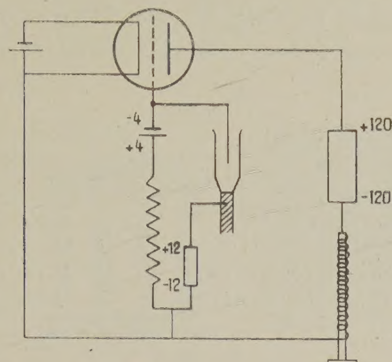


Fig. 5.

K peut être déterminé par l'emploi d'un petit condensateur étalon bien construit, mais s'élimine dans la détermination de la constante diélectrique.

L'auteur donne la courbe ainsi tracée d'après ses mesures et la courbe qu'il déduit des mesures d'étalonnage du Laboratoire national de Radioélectricité. Tandis que cette dernière présente un large palier au voisinage de 100°, la première offre à cet endroit une pointe avec deux courts paliers de part et d'autre. Dans ces régions seules, la capacité est de variation linéaire.

En résumé, cette méthode permet de déterminer la capacité de petits intervalles de 4°, avec une précision de 1/200e, 10 fois supérieure à celle du Laboratoire de Radioélectricité.

3. **Mesure de la constante diélectrique**. — L'auteur décrit et discute brièvement les méthodes de mesure du pouvoir inducteur spécifique en haute fréquence. La méthode de choix est celle des doubles battements, car, outre sa grande précision, elle s'applique aux liquides non conducteurs, ce qui est le cas des solutions diluées dans un solvant non polaire.

L'émetteur fixe est à quartz piézoélectrique utilisant le montage de Pierce.

L'émetteur variable est celui de Beauvilain [2], à lampe triode oscillatrice de fréquence stabilisée par un condensateur shunté, placé sur le circuit grille, et protégée des perturbations extérieures par une lampe grille-écran. Un circuit oscillant, situé dans le circuit plaque de cette dernière, rayonne dans une grande spire.

Les vibrations du diapason étalon sont entretenues par le couplage des circuits d'entrée et de sortie d'un amplificateur.

[2] Beauvilain, *Thèse*, Paris, 1935.

4. **Polarisation et moment polaire du dioxane**. — La polarisation moléculaire est donnée par la relation classique

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d},$$

et sa connaissance se ramène essentiellement à la mesure de la constante diélectrique.

Cette polarisation est la somme de la polarisation induite (polarisation électronique P_e et atomique P_a) et de la polarisation permanente P_p si la molécule est polaire. Debye, en se basant sur la distribution de Maxwell-Boltzmann, en a donné l'expression suivante :

$$P = P_i + \frac{4\pi N \mu^2}{9KT}, \tag{1}$$

où N est le nombre d'Avogadro; K, la constante de Boltzmann, et μ le moment électrique permanent moléculaire.

La détermination de μ exige donc la mesure de P et de P_i.

5. **Polarisation totale**. — La méthode utilisée consiste, pour chaque fraction moléculaire x, du corps dissous, à mesurer ε et d et à calculer la polarisation $P_{1,2}$ de la solution par l'équation

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{xM_2 + (1 - x) M_1}{d}.$$

On construit la courbe $P_{1,2} = f(x)$. La tangente à cette courbe au point $x = 0$, coupe la droite $x = 1$ en un point dont l'ordonnée est la polarisation cherchée du corps dissous.

L'influence des impuretés du solvant et des corps dissous est discutée en détails. L'eau, en particulier, doit être éliminée avec soin, et sa présence explique les valeurs trop élevées du moment, obtenues dans les recherches antérieures. L'auteur prépare du dioxane très pur, avec un rendement de 50 pour 100 à partir du produit technique, conservé et distillé sur sodium; pureté contrôlée par la détermination du point de fusion.

La mesure de la polarisation du dioxane a été faite dans le benzène et l'hexane, en solution pas trop diluée, pour réduire les erreurs expérimentales. Cette façon d'opérer suppose que la polarisation de ce corps est indépendante de la concentration. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi, le dioxane ne donne pas lieu à des phénomènes d'association. Les courbes $P_{1,2} = f(x)$ sont des droites dans les deux cas. Extrapolées pour $x = 1$, elles donnent respectivement comme polarisation totale : 24, 25 dans le benzène et 24,60 dans l'hexane. On constate, en outre, que cette polarisation varie très peu avec la température; les variations sont comparables à celles que présentent le benzène et l'hexane.

6. **Polarisation induite**. — Dans une substance solide les dipôles sont bloqués : $P_p = 0$, et les mesures de ε et de d, faites dans ces conditions, fournissent la polarisation induite. L'auteur utilise le condensateur plan et du dioxane bien privé d'air (sans cette précaution, l'erreur sur ε peut atteindre 5 pour 100). On trouve, à 11°,5 (pour le dioxane F : 11°,7) : $d = 1{,}071$ et $\varepsilon = 2{,}218$, d'où $P_i = 23{,}75$.

Il en résulte que le moment polaire du dioxane, à 20°, est 0,18 D dans le benzène et 0,20 D dans l'hexane.

Mais cette valeur est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales possibles. D'ailleurs, le moment trouvé est trop élevé, car la méthode utilisée donne, pour P_i, un nombre inférieur à celui des méthodes optiques. Si l'on remarque, en outre, que pour le benzène et l'hexane les moments mesurés sont comparables à celui trouvé pour le dioxane et que la polarisation de ce dernier est indépendante de la concentration et de la température, on en déduit que ce composé n'est pas polaire.

Enfin, le dioxane, liquide non polaire et excellent solvant, doit rendre de grands services dans la mesure des moments polaires. En fait, les valeurs obtenues par l'auteur, pour le toluène, l'éther, l'acétone et le nitrobenzène dissous dans le dioxane, sont en très bon accord avec les déterminations antérieures.

Voici le tableau des polarisations à 20° et des moments polaires des corps étudiés dans le dioxane comparés avec les valeurs trouvées en solution dans le benzène et dans l'hexane.

P à 20°.

Corps.	Solvant. Benzène.	Hexane.	Dioxane.
C_7H_8	35 (26)		34,8
$C_2H_5OC_2H_5$	54,5 (22)	57 (27)	53,8
CH_3COCH_3	176 (24)	183 (24)	180
$C_6H_5NO_2$	360 (24)	377 (24)	362

$\mu \times 10^{18}$.

Corps.	Solvant. Benzène.	Hexane.	Dioxane.
C_7H_8	0,45		0,42
$C_2H_5OC_2H_5$	1,1	1,2	1,1
CH_3COCH_3	2,75	2,81	2,80
$C_6H_5NO_2$	3,93	4,03	3,94

Manuscrit reçu le 24 juin 1942.